

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年11月2日 (02.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/115271 A1

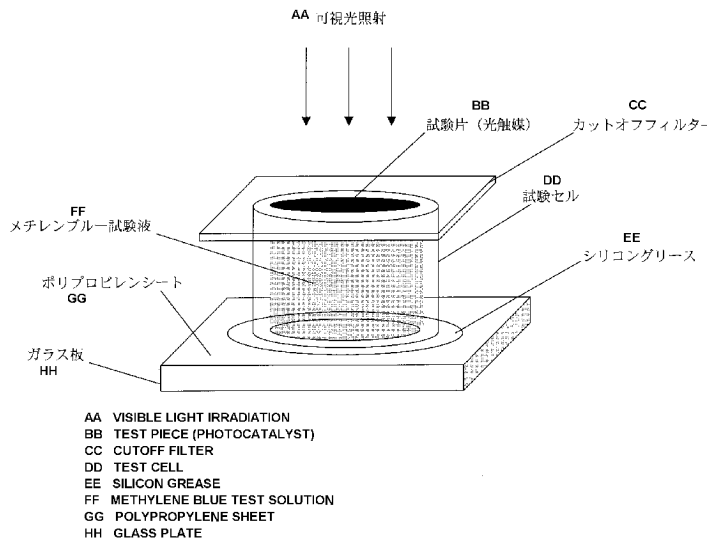
- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) *C02F 1/30* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/308748
- (22) 国際出願日: 2006年4月26日 (26.04.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-127338 2005年4月26日 (26.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP];
〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).

- 国立大学法人弘前大学 (HIROSAKI UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒0368560 青森県弘前市文京町1番地 Aomori
(JP). 関西ティイー・エル・オー株式会社 (KANSAI
TECHNOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒6008815 京都府京都市下京区中堂寺
粟田町93番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長井 圭治 (NA-
GAI, Keiji) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘
1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 阿部
敏之 (ABE, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒0368560 青森県弘前
市文京町1番地 国立大学法人弘前大学内 Aomori (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒
5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北
浜 T N K ビル Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC PHOTOCATALYST

(54) 発明の名称: 有機光触媒



(57) Abstract: An organic photocatalyst that in a gas phase or a liquid phase containing water, is capable of efficiently decomposing an organic matter or an inorganic matter containing nitrogen, sulfur, phosphorus, etc. under irradiation with light (especially, visible light); a process for producing the same; and use thereof. In particular, there is provided an organic photocatalyst comprising a p-type organic semiconductor and an n-type organic semiconductor, which organic photocatalyst is used to decompose an organic matter or an inorganic matter containing nitrogen, sulfur, phosphorus, etc. under light irradiation. More particularly, there is provided an organic photocatalyst of double-layer structure comprising a base material and, superimposed thereon, a p-type organic semiconductor layer and an n-type organic semiconductor layer.

(57) 要約: 本発明は、気相又は水を含む液相において、光 (特に可視光) 照射下で効率的に有機物或いは窒素、硫黄、リン等を含む無機物を分解し得る有機光触媒、その製造方法、及びその用途を提供する。具体的には、p型有機半導体とn型有機半導体とを含む有機光触媒であって、光照射下で有機物或いは窒素、硫黄、リン等を含む無機物を分解するために使用する有機光触媒、特に、基体上にp型有機半導体層及びn型有機半導体層が積層した二層構造を

[続葉有]

WO 2006/115271 A1



- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

有機光触媒

技術分野

[0001] 本発明は、光照射下、特に可視光照射下で、有機物或いは窒素、硫黄、リン等を含む無機物を分解するために使用する有機光触媒、その製造方法、及び該有機光触媒の用途に関する。

背景技術

[0002] 光触媒とは、光エネルギーの投入により生じる酸化力・還元力を用いて有害物質等を分解する触媒材料のことであり、この光触媒は、有毒な薬品や化石燃料を使用せず、光のエネルギーを利用するだけで、分解されにくい種々の化学物質を安全かつ容易に分解することができるため、環境にやさしい環境浄化材料として脚光を浴びている。

[0003] 現在、光触媒材料として、酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛、酸化タングステン等の無機化合物からなる光触媒が知られており、中でも酸化チタンは、その光触媒作用の大きさや安全性、また、資源的・コスト的な観点からも最も優れた材料であり、広く研究されており、実用化された製品も出されている(非特許文献1を参照)。

[0004] この酸化チタンは、紫外領域の光により光触媒活性が発現されるが、自然光のうちエネルギー密度3%相当の紫外光が利用されているにすぎない。そのため、太陽光エネルギー変換効率の観点からは、自然光エネルギー密度の約半分を占める可視光を有効活用できる光触媒が望まれる。

[0005] また、酸化チタンを塗料の顔料として用いた場合には、塗料の有機成分が酸化チタンにより分解されチョーキング現象を起こしてしまうという問題点を有している。

[0006] ところで、有機化合物からなる光触媒については、これまでほとんど報告例はなく、わずかに、ポリパラフェニレン及びその誘導体等が報告されているにすぎない(非特許文献2を参照)。これらは、紫外光応答性の材料であり、気(湿潤空気)相や水を含む液相での利用が困難である等の問題点を有している。

非特許文献1: 図解 光触媒のすべて(橋本和仁・藤嶋昭 監修)、工業調査会(2003

)

非特許文献2: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93, 221 (1997)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 以上の従来技術の問題点に鑑み、本発明は、気相又は水を含む液相において、光(特に可視光)照射下で効率的に有機物或いは窒素、硫黄、リン等を含む無機物を分解し得る有機光触媒、及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、該有機光触媒の用途を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を行った結果、特定のp型有機半導体と特定のn型有機半導体からなる材料に、可視光(波長:400~750nm)を照射したところ、単方向性の光誘起電子移動(unidirectional photo-induced electron transfer)を経て光触媒的な酸化還元反応が生じることを見出した。また、該材料は、気相乃至液相中、光照射下で光触媒活性を発揮し、効率的に有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を分解し得ることを見出した。本発明者は、これらの知見に基づき、さらに発展させて本発明を完成するに至った。
- [0009] すなわち、本発明は、以下の有機光触媒、その製造方法、及び該有機光触媒の用途を提供する。
- [0010] 項1 p型有機半導体とn型有機半導体とを含む有機光触媒であって、光照射下で有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を分解するために使用する有機光触媒。
- [0011] 項2 p型有機半導体層及びn型有機半導体層が積層した二層構造を有する項1に記載の有機光触媒。
- [0012] 項3 p型有機半導体層の厚さが20~500 nm程度であり、n型有機半導体層の厚さが50~800 nm程度である項1に記載の有機光触媒。
- [0013] 項4 p型有機半導体層とn型有機半導体層の間に、p型有機半導体とn型有機半導体との共蒸着層を含む三層構造を有する項1に記載の有機光触媒。
- [0014] 項5 基体上に、p型有機半導体層及びn型有機半導体層が積層した二層構造を

有する項1に記載の有機光触媒。

- [0015] 項6 基体上に、p型有機半導体層とn型有機半導体層の間にp型有機半導体とn型有機半導体との共蒸着層を含む三層構造を有する項1に記載の有機光触媒。
- [0016] 項7 p型有機半導体の材料が大環状の配位子化合物又はその金属錯体である項1に記載の有機光触媒。
- [0017] 項8 p型有機半導体の材料が、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、及びポルフィリン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である項7に記載の有機光触媒。
- [0018] 項9 p型有機半導体の材料が、フタロシアニン誘導体である項8に記載の有機光触媒。
- [0019] 項10 n型有機半導体の材料が多環式芳香族化合物である項1に記載の有機光触媒。
- [0020] 項11 n型有機半導体の材料が、フラレン類、カーボンナノチューブ類、電子供与体をドーピングした導電性高分子、ペリレン誘導体、及びナフタレン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である項10に記載の有機光触媒。
- [0021] 項12 n型有機半導体の材料が、フラレン類及びペリレン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である項11に記載の有機光触媒。
- [0022] 項13 項5に記載の有機光触媒を製造する方法であって、基体上にn型有機半導体層とp型有機半導体層とを積層して二層構造とすることを特徴とする製造方法。
- [0023] 項14 項6に記載の有機光触媒を製造する方法であって、基体上にn型(又はp型)有機半導体層を形成し、その上にn型有機半導体とp型有機半導体を共蒸着して共蒸着層を形成し、その上にp型(又はn型)有機半導体層を形成して三層構造とすることを特徴とする製造方法。
- [0024] 項15 気相又は水相中の有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を分解する方法であって、光照射下で項1に記載の有機光触媒を有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物と接触させて分解する方法。
- [0025] 項16 項1に記載の有機光触媒及び塗料を含む塗料組成物。
- [0026] 項17 項1に記載の有機光触媒を、有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機

物を含む被処理水に分散させて、これに光を照射して水を処理する方法。

[0027] 項18 さらに、処理後に該有機光触媒をろ過して回収し、再度水処理に供する項17に記載の水処理方法。

[0028] 以下、本発明について詳細に説明する。

I. 有機光触媒

本発明の有機光触媒は、p型有機半導体とn型有機半導体とを含む。具体的には、p型有機半導体からなる部分(バルク層)とn型有機半導体からなる部分(バルク層)とが接し合う構造を有している。本発明の有機光触媒は、光照射により、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料が接する界面で、単方向性の光誘起電子移動を生じ、これが有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物の分解に用いられる。そのため、この有機光触媒は、気相乃至液相中において光照射下で有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を分解するために使用する。

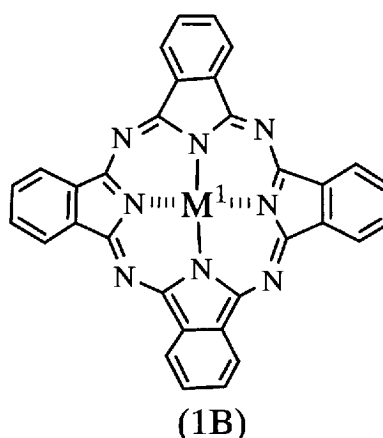
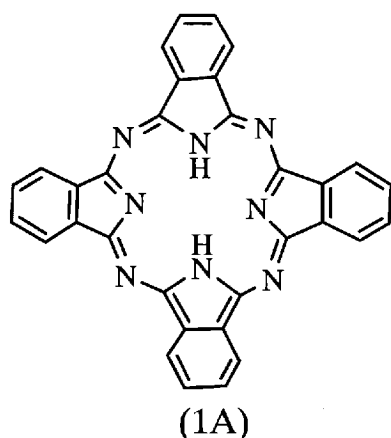
[0029] p型有機半導体

p型有機半導体としては、大環状の配位子化合物又はその金属錯体が挙げられる。大環状の配位子化合物とは、不対電子を有する原子を環上を含み、金属の配位子となり得る環状化合物の意であり、また、その金属錯体とは、該大環状配位子と金属原子からなる金属錯体の意味である。不対電子を有する原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子が挙げられ、窒素原子が好ましい。金属原子としては、周期律表1～15族の各金属元素が挙げられ、好ましくは4～14族の金属元素である。また、金属錯体は、通常、該金属原子と大環状の配位子化合物とが1:1(モル比)からなり、平面4配位の錯体を形成するものであればよい。

[0030] 大環状の配位子化合物又はその金属錯体の具体例としては、フタロシアニン誘導體、ナフタロシアニン誘導體、ポルフィリン誘導體等が挙げられる。

[0031] フタロシアニン誘導體とは、フタロシアニンの基本骨格を有する化合物を意味する。具体的には、例えば、下記式(1A)又は(1B)：

[0032] [化1]



[0033] (式中、 M^1 は、周期律表4~14族からなる群から選ばれる金属原子又はその金属原子を含む原子団を示し、点線は配位結合を示す)

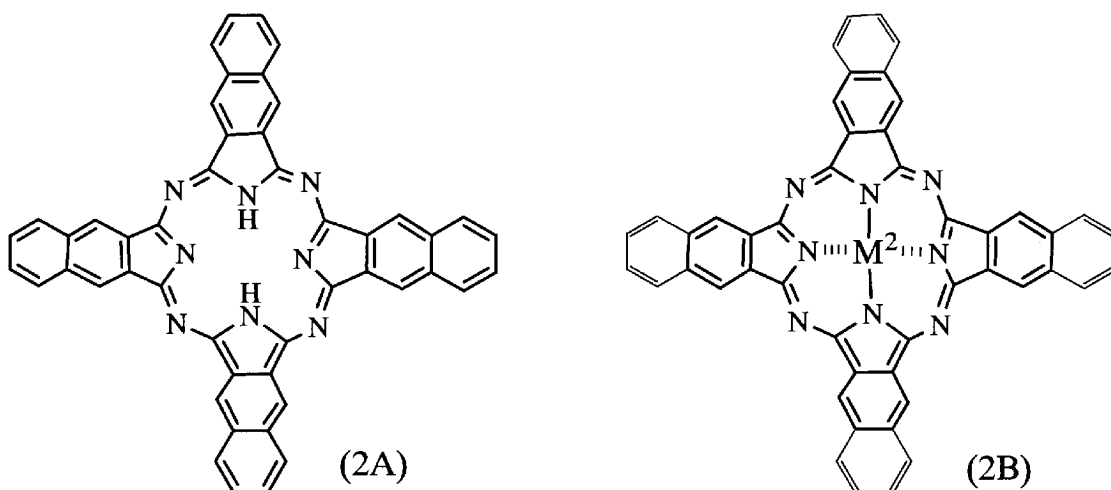
で表されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

[0034] M^1 で示される周期律表4~14族の金属原子のうち好ましくは、4族(特に、Ti)、5族(特に、V)、6族(特に、Mo)、7族(特に、Mn)、8族(Fe, Ru, Os)、9族(Co, Rh, Ir)、10族(Ni, Pd, Pt)、11族(特に、Cu)、12族(特に、Zn)、13族(特に、Al)、14族(特に、Pb)が挙げられる。また、該金属原子を含む原子団としては、該金属に他の配位子(例えば、酸素、シアノ基)が配位したもの(例えば、Ti-O)を意味する。

[0035] 上記のうち、式(1A)で表されるフタロシアニン、又は式(1B)において M^1 がTi, Co, Pt, Os, Mn, Ir, Fe, Rh, Cu, Zn, Ni, Pd又はRuであるフタロシアニン誘導体が好ましく、特に有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物の分解に対する光触媒活性の点から(1A)の無金属のフタロシアニンや(1B)の鉄フタロシアニンやコバルトフタロシアニンが好ましい。これらの化合物は、いずれも市販されているか又は当業者が容易に製造することができる。

[0036] ナフタロシアニン誘導体とは、ナフタロシアニンの基本骨格を有する化合物を意味する。具体的には、例えば、下記式(2A)又は(2B)：

[0037] [化2]



[0038] (式中、 M^2 は、周期律表4～14族からなる群から選ばれる金属原子又はその金属原子を含む原子団を示し、点線は配位結合を示す)

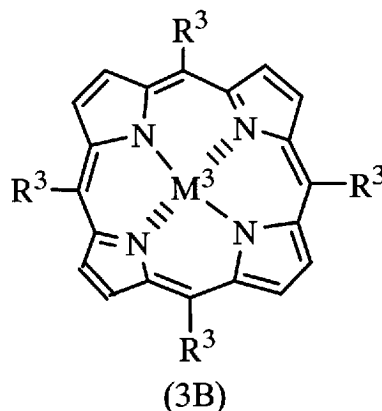
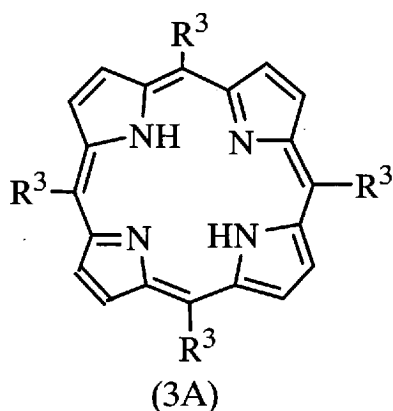
で表されるナフトロシアニン誘導体が挙げられる。

[0039] M^2 で示される周期律表4～14族の金属原子のうち好ましくは、4族(特に、Ti)、5族(特に、V)、6族(特に、Mo)、7族(特に、Mn)、8族(Fe, Ru, Os)、9族(Co, Rh, Ir)、10族(Ni, Pd, Pt)、11族(特に、Cu)、12族(特に、Zn)、13族(特に、Al)、14族(特に、Pb)が挙げられる。また、該金属原子を含む原子団としては、該金属に他の配位子(例えば、酸素、シアノ基)が配位したもの(例えば、Ti-O)を意味する。

[0040] 上記のうち、式(2A)表されるナフトロシアニン、又は式(2B)において M^2 がTi, Co, Pt, Os, Mn, Ir, Fe, Rh, Cu, Zn, Ni, Pd又はRuであるナフトロシアニン誘導体が好ましく、特に有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物の分解に対する光触媒活性の点から(2A)の無金属のナフトロシアニンや(2B)の鉄ナフトロシアニンやコバルトナフトロシアニンが好ましい。これらの化合物は、いずれも市販されているか又は当業者が容易に製造することができる。

[0041] ポルフィリン誘導体とは、ポルフィリンの基本骨格を有する化合物を意味する。具体的には、例えば、下記式(3A)又は(3B)：

[0042] [化3]



[0043] (式中、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基、 M^3 は、周期律表4～14族からなる群から選ばれる金属原子又はその金属原子を含む原子団を示し、点線は配位結合を示す)

で表されるポルフィリン誘導体が挙げられる。

[0044] ここで、上記の R^3 で示されるアルキル基としては、 C_{1-20} の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、好ましくは C_{1-10} のアルキル基である。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチルなどが挙げられる。

[0045] また、上記の R^3 で示されるアリール基としては、単環又は2環のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル、ナフチル等が挙げられる。

[0046] また、上記の R^3 で示されるヘテロアリール基としては、ピリジル、ピラジニル等が挙げられる。

[0047] M^3 で示される周期律表4～14族の金属原子のうち好ましくは、4族(特に、Ti)、5族(特に、V)、6族(特に、Mo)、7族(特に、Mn)、8族(Fe, Ru, Os)、9族(Co, Rh, Ir)、10族(Ni, Pd, Pt)、11族(特に、Cu)、12族(特に、Zn)、13族(特に、Al)、14族(特に、Pb)が挙げられる。また、該金属原子を含む原子団としては、該金属に他の配位子(例えば、酸素、シアノ基)が配位したもの(例えば、Ti-O)を意味する。

[0048] 上記のうち、式(3A)で表されるポルフィリン、又は式(3B)において M^3 がTi, Co, Pt, Os, Mn, Ir, Fe, Rh, Cu, Zn, Ni, Pd又はRu、 R^3 がフェニル又は水素原子であるポルフィリン誘導体が好ましく、特に有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物の分解に対する光触媒活性の点から(3A)の無金属のポルフィリンや(3B)の鉄ポルフィリ

ンやコバルトポルフィリンが好ましい。これらの化合物は、いずれも市販されているか又は当業者が容易に製造することができる。

[0049] n型有機半導体

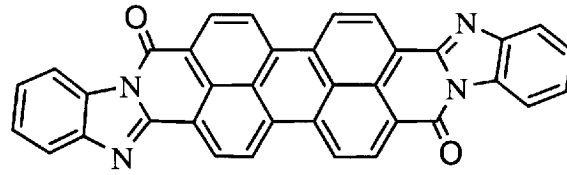
また、n型有機半導体としては、多環式芳香族化合物が挙げられる。該多環式芳香族化合物は、一部が飽和していても良い。多環式芳香族化合物とは、少なくとも2個以上の芳香環が縮環した構造を有する化合物、或いは複数の芳香環が不飽和結合(二重結合、三重結合等)を介して結合した構造を有する化合物等を意味する。芳香環としては、ベンゼン環等のほかに、ピロール環、イミダゾール環、ピリジン環、キノキサリン環等の複素芳香環も含まれる(いずれの環も一部が飽和していても良い)。

[0050] 多環式芳香族化合物には、本発明に悪影響を与えない範囲で、種々の置換基を有していても良い。置換基としては、電子吸引基が挙げられ、具体的にはカルボニル基、スルホン基、スルホキシド基等が挙げられる。

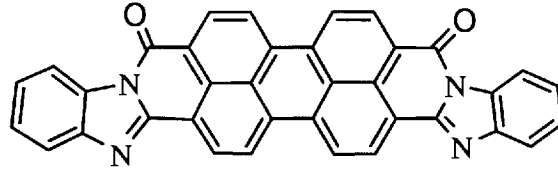
[0051] 多環式芳香族化合物の具体例としては、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} などのフラーレン類;カーボンナノチューブ類;電子供与体(フェニレンジアミン、テトラアミノエチレン、トリス(2,2-ビピリジン)ルテニウムなど)をドーピングした導電性高分子(ポリイミド、ポリフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール等);ペリレン誘導体;ナフタレン誘導体等が挙げられる。中でも、ペリレン誘導体、ナフタレン誘導体、フラーレン類(C_{60} 等)等が好ましく採用され、特にペリレン誘導体やフラーレン類(C_{60} 等)が好ましい。

[0052] ペリレン誘導体とは、ペリレンの基本骨格を有する化合物を意味する。具体的には、例えば、下記式(4A)～(4C):

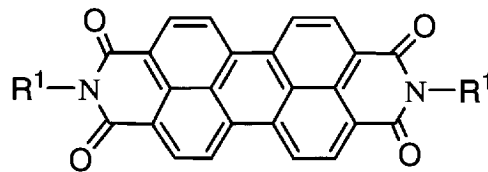
[0053] [化4]



(4A)



(4B)



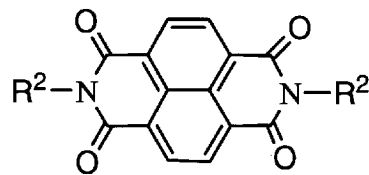
(4C)

[0054] (式中、 R^1 は、アルキル基又はアリール基を示す)

で表されるペリレン誘導体が挙げられる。

[0055] ナフタレン誘導体とは、ナフタレンの基本骨格を有する化合物を意味する。具体的には、例えば、下記式(5A)：

[0056] [化5]



(5A)

[0057] (式中、 R^2 は、アルキル基又はアリール基を示す)

で表されるナフタレン誘導体が挙げられる。

[0058] ここで、上記の R^1 又は R^2 で示されるアルキル基としては、 C_{1-20} の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、好ましくは C_{1-10} のアルキル基である。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチルなどが挙げられる。

[0059] また、上記の R^1 又は R^2 で示されるアリール基としては、単環又は2環のアリール基

が挙げられ、具体的にはフェニル、ナフチル等が挙げられる。

[0060] 有機光触媒

本発明の有機光触媒は、上記のp型有機半導体とn型有機半導体を含むものである。有機光触媒におけるp型有機半導体とn型有機半導体の接合形態は特に限定はないが、光触媒活性(即ち量子収率)の点から、両者の接触面積が増大するように接合させることが好ましい。n型有機半導体とn型有機半導体の接触面積が増大することにより、光照射した場合に、効率的に光誘起電子移動(photo-induced electron transfer)が生じ、有効に光触媒的酸化還元反応が起きるからである。

[0061] 本発明の有機光触媒の具体的な態様としては、例えば、p型有機半導体とn型有機半導体とが積層した積層(膜)構造が例示される。

[0062] 積層構造は、例えば、p型有機半導体とn型有機半導体とが積層した二層構造が好ましい。これは、二層構造からなるフィルムそのものでもよいが、基体上にn型有機半導体とp型有機半導体の二層構造を有するものであってもよい。

[0063] 有機光触媒が二層構造からなるフィルム或いは基体上に二層構造を有するものである場合、各層の厚さは特に限定はないが、例えば、n型有機半導体層の厚さは50～800 nm程度、好ましくは100～650 nm程度であり、p型有機半導体層の厚さは20～500 nm程度、好ましくは30～350 nm程度である。かかる厚さを採用することにより、光触媒活性が最適となるため好ましい。

[0064] また、積層構造は、n型有機半導体とp型有機半導体とを共蒸着してなる共蒸着層を、p型有機半導体層とn型有機半導体層でサンドイッチした三層構造であっても良い。もちろん、基体上にこの三層構造を有するものであってもよい。

[0065] 有機光触媒が三層構造からなるフィルム或いは基体上に三層構造を有するものである場合、各層の厚さは特に限定はないが、例えば、n型有機半導体層の厚さは50～800 nm程度、好ましくは100～650 nm程度であり、共蒸着層は、5～10nm程度であり、p型有機半導体層の厚さは20～500 nm程度、好ましくは30～350 nm程度である。かかる厚さを採用することにより、光触媒活性が最適となるため好ましい。

[0066] 本発明の有機光触媒には、光触媒の活性を上げるために、必要に応じて遷移金属触媒(例えば、Ag, Cu, Ni, Pd, Pt, Ir触媒等)等を添加しても良い。

- [0067] なお、積層構造が形成される基体は、目的に応じた材質及び形状のものが選択される。
- [0068] さらに、本発明の有機光触媒は、例えば、上記の積層構造からなるフィルムをさらに粉碎、切断した、媒体に分散しやすい粉末状物(粒子、微粒子等)の形態とすることもできる。
- [0069] 上記した有機光触媒(例えば、積層構造を有する基体(担体)、粉末状物等)は、液状媒体(例えば水)中に分散させることができまた濾過等により回収することができる。そのため、それらは、有機物等の被処理物を含有する媒体(例えば水)中に分散させて、光照射による分解処理をおこない、処理後に光触媒のみを濾過等により分離して再度利用できるというメリットがある。
- [0070] 本発明の有機光触媒は、気相又は液相中において、光照射下、特に自然光、可視光を効率的に吸収して、有機物或いは窒素、硫黄、リン等を含む無機物を分解することができる。本発明の有機光触媒は、触媒効率が高く、自然光に含まれる可視領域の光をエネルギー源として有効に活用できる。さらに、本発明の有機光触媒は、有機化合物であるため加工性、成形性に優れており、しかも水中においても安定であるという特徴を有している。

II. 有機光触媒の製造方法

本発明の有機光触媒の製造方法を以下に説明するが、これに限定されるものではない。

- [0071] p型有機半導体は上記したものが使用でき、典型的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体が挙げられる。より好ましくは、式(1A)、(1B)、(2A)、(2B)、(3A)、(3B)で表される化合物が挙げられる。特に、式(1A)の無金属フタロシアニン、式(1B)の鉄フタロシアニン、又は式(1B)のコバルトフタロシアニンが好ましい。
- [0072] n型有機半導体は上記したものが使用でき、p型有機半導体との間において良好なp-n接合の関係を有しているものが用いられる。n型有機半導体としては典型的には、ペリレン誘導体、ナフタレン誘導体又はフラレン類が挙げられる。より好ましくは、式(4A)、(4B)、(4C)、(5A)で表される化合物が挙げられる。特に、効率的なキ

キャリア生成の点から、式(4A)で示されるペリレン誘導体(3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシル-ビスベンズイミダゾール)又はフラーレン類(C₆₀等)が好適に用いられる。

- [0073] なお、本発明の有機光触媒には、光触媒の活性を上げるために、上記のn型有機半導体及びp型有機半導体に加えて、必要に応じて遷移金属触媒(例えば、Ag, Cu, Ni, Pd, Pt, Ir触媒等)等を添加しても良い。
- [0074] 本発明の有機光触媒は、n型有機半導体とp型有機半導体とが接触面積を大きくするようにp-n接合した形態を有し、かかる接合形態を形成できる製造方法であれば特に限定はない。
- [0075] 例えば、有機光触媒がn型有機半導体とp型有機半導体とが積層した二層構造フィルムである場合、基体上にn型有機半導体とp型有機半導体とを積層して二層構造を形成し、該二層構造フィルムを基体から剥離させることにより製造できる。この場合、基体の材質としては、形成された二層構造フィルムを容易に剥離できるものであれば特に限定はない。例えば、ガラス基板が挙げられる。得られた二層構造フィルムは、そのまま光触媒として用いることもできるが、必要に応じて二層構造フィルムに粘着剤層を設けて基材に貼着したり、粉碎・切断して粉末状にすることも可能である。
- [0076] 或いは、初めから特定の基体上に、直接n型(又はp型)有機半導体とp型(又はn型)有機半導体とを積層して、基体上に有機光触媒層を設けることもできる。この場合、基体の材質としては、本発明の有機光触媒を積層できるものであれば良く、例えば、セラミックス(シリカ、アルミナ、ジルコニア等)、金属、合金、木材、活性炭、軽石、コンクリート、紙、繊維、濾紙等が挙げられる。なお、基体の形状は、用途に応じたものであればよい。
- [0077] n型有機半導体及びp型有機半導体を基体に積層する方法は、公知の方法を採用することができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、電気化学的被覆(電析)、塗布等の方法が挙げられる。中でも、ペリレン誘導体/フタロシアニン誘導体系に関しては、均一な被覆膜が得られる点から、真空蒸着法が好ましい。
- [0078] 有機半導体が二層構造の場合、各層の膜厚は特に限定はないが、前述した範囲に適宜設定することが好ましい。即ち、p型有機半導体層の厚さは20~500 nm程度、

好ましくは30～350 nm程度であり、n型有機半導体層の厚さは50～800 nm程度、好ましくは100～650 nm程度である。

[0079] また、有機半導体が三層構造の場合、基体上にp型(又はn型)有機半導体層を形成し、その上にp型有機半導体とn型有機半導体とからなる共蒸着層を形成し、さらにその上にn型(又はp型)有機半導体層を積層してなる、基体上に三層構造を有する有機光触媒としてもよい。さらには、該基体上から三層構造フィルムを剥離して三層構造フィルムを形成できる。なお、積層方法は、上記の方法を採用でき、共蒸着層も公知の方法を用いて形成できる。

[0080] 有機半導体が三層構造の場合、各層の膜厚は特に限定はないが、前述した範囲に適宜設定することが好ましい。即ち、n型有機半導体層の厚さは50～800 nm程度、好ましくは100～650 nm程度であり、共蒸着層は5～10nm程度であり、p型有機半導体層の厚さは20～500 nm程度、好ましくは30～350 nm程度である。

[0081] さらに、積層構造に加えて、さらに外層の上に、電解析出法、懸濁液のキャスト法等を用いて、遷移金属触媒(例えば、Ni, Pd, Pt, Ag, Ir触媒等、好ましくはAg又はIrO₂触媒)を担持したものであってもよい。担持される遷移金属触媒は、外層を完全に被覆する必要はなく分散担持されていればよい。遷移金属触媒の平均粒径は5～800nm程度(好ましくは10～100nm程度)の微粒子状態であればよい。

III. 光触媒作用及び用途

本発明の有機光触媒は、光照射下、気相又は水相中に含まれる有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物等の分解対象物と接触することにより、分解することができる。

[0082] 本発明の有機光触媒で使用する光は、広範な波長を有する光(波長220～1200nm程度)を用いることができる。その光源としては、例えば、自然光(太陽光)、蛍光灯、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、ブラックライト、エキシマレーザ、重水素ランプ、キセノンランプ、Hg-Zn-Pbランプ等から選ばれる1種類の光源または波長域の異なる2種類の光源を用いることができる。とりわけ、本発明の有機光触媒は、自然光(波長300～800nm)、特に可視光(波長が400nm以上、特に400～750nm程度)を利用できる点で極めて実用的である。無機光触媒として用いられる酸化チタンでは、

屋内では紫外光源が必要であったことを考慮すると、極めて有意義である。

[0083] また、本発明の有機光触媒は、光照射のみにより有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を効率的に分解することができる。この点において、電気化学的にバイアスを印加しながら、光触媒に光照射して有機物等を分解処理する方法(例えば、ChemPhysChem 2004, 5, 716-720)とは、一線を画するものである。電気化学的な分解方法では、例えば、触媒表面における酸化分解で生じるマイナス電荷(電子)は電極を通して除かれるが、本発明の有機光触媒では、該電子は処理媒体中に存在する酸素により受容されて除去されると考えられる。そのため、気相又は液相(水相)中に酸素が高濃度に存在する場合に、より効率的に分解反応が進行する。例えば、気相中では酸素濃度が20体積%、さらに25体積%以上とすることが好ましい。また、液相(例えば、水)中では空気や酸素含有気体を供給(バブリング等)したり、液相を攪拌しながら反応させるのが好ましい。

[0084] 気相中乃至水相中における分解対象物としては、悪臭原因物質、粉塵、微生物、ウイルス、シックハウス症候群の原因物質(ホルムアルデヒド等)、臭い成分(たばこ臭、ペット臭等)、有害物質(ダイオキシン、PCB等)、農薬、エチレンガス、窒素化合物(アンモニア、NO_x等)、硫黄化合物(メルカプタン、スルフィド等)や、リン化合物(有機リン等)が挙げられる。

[0085] また、本発明の有機光触媒は、p型有機半導体とn型有機半導体のいずれも有機物から構成されるため加工乃至成形性に優れている。無機光触媒の酸化チタンでは加工性乃至成形性に難があったが、本発明の有機光触媒では、この様な問題は解消される。そのため、酸化チタンの用途を越える極めて広範な用途に用いられる。

[0086] 本発明の有機光触媒は、上記気相中乃至水相中における分解対象物をろ過し分解する、各種フィルターの表面素材として用いることができる。本発明の有機光触媒をフィルター基体に固着する方法は、上記した真空蒸着法、スパッタリング法、電気化学的被覆(電析)、塗布等の方法を用いればよい。

[0087] また、本発明の有機光触媒は、有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を含む被処理水に分散させて、光照射による分解処理をおこない、さらに、処理後に該有機光触媒をろ過して分離回収し、再度水処理に供することができる。

[0088] また、本発明の有機光触媒は塗料に混入させて、光触媒活性を有する塗料組成物とすることができる。該塗料組成物では、塗料に対し有機光触媒の親和性が高いため、均一な触媒の分散が可能となる。

[0089] 本発明の有機光触媒は水に対しても安定であるため、上記分解対象物を含む水の処理も効率的に実施できる。例えば、該粉末を被処理水に分散させて光を照射して水を処理し、処理後は該粉末をろ過して処理水を得、該粉末は簡便に回収できる。なお、水相(被処理水)としては、例えば、工業用循環水、工業用排水、産業用排水、上水、下水、土壌及び地下水、池、プール、生活排水、農薬残存廃液、風呂、貯水タンク、湖水、ダムなどが挙げられる。これらの水相は、pH、硬度等は特に限定はなく、効率的に処理が可能である。特に、pH7~11程度とするのが好ましい。

発明の効果

[0090] 本発明のp型有機半導体とn型有機半導体酸化チタンからなる有機光触媒は、可視光照射による有機物等の分解に対して高い触媒活性を有している。特に、本発明の有機光触媒は、可視光全域の光エネルギーを利用できる光触媒であり、特に太陽光(自然光)を十分に利用できる点において非常に有効な光触媒である。

[0091] 本発明の有機光触媒は、無機の光触媒と異なり、p型有機半導体とn型有機半導体を積層させるだけで得られ、成形加工が極めて容易であるため、実用性が高い。

[0092] 有機材料は一般に酸化分解しやすいが、本発明の有機光触媒は気相又は液相中において安定に機能する。もちろん、屋外だけでなく室内でも利用可能である。

図面の簡単な説明

[0093] [図1]実施例1及び2で使用する有機光触媒を用いた光触媒反応用の試験セルの模式図である。

[図2]比較例1で使用する有機光触媒を用いた光触媒反応用の試験セルの模式図である。

[図3]実施例1及び2、比較例1の光触媒反応における反応時間(分)とメチレンブルー濃度(μM)との関係を示すグラフである。

[図4]実施例3及び4、比較例2~4の光触媒反応における反応時間(分)とメチレンブルー濃度(μM)との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0094] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって限定されるものではない。

[0095] 実施例1(可視光照射時における有機光触媒の活性評価)

(1)有機光触媒材料として、n型半導体である3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシル-ビスベンズイミダゾール(以下「PV」と表記する)及びp型半導体である無金属フタロシアニン(以下「H₂Pc」と表記する)を用いた。本発明においては、それぞれ昇華精製したものをを用いた。

(2)有機光触媒素子として用いる二重層フィルムの作製は、真空蒸着法により行った。まず、ガラス基板上にPVを220nmの厚さで、次いで、PV上にH₂Pcを70nmの厚さで積層した。

(3)実験装置の構成・方法は以下の通りに行った。まず、図1に示すような試験セルを作製した。円筒状の試験槽としては、丸本ストルアス社製マルチフォーム(内径40mm、高さ30mm (code: EFOPY, No:40300046))を用いた。ガラス板の上にポリプロピレンシートを敷いたものをセルの底部とした。円筒状の試験槽部とポリプロピレンシート間を密閉するために、その接触部分にシリコングリース(高真空用、耐薬品性を有するもの)を塗布した。(参考:光触媒製品フォーラム編、光触媒製品における湿式分解性能試験方法(2004年5月28日改訂))

(4)メチレンブルー三水和物はJIS K 8897に規定された特級試薬を、精製水は第14日本薬局方基準に適合したものをを用いた。フレッシュなメチレンブルー水溶液(10 μmol/l)を作製し、水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムを用いてpH10に調整した。上記(2)で作製した二重層フィルムはメチレンブルー水溶液を用いてガラス基板から剥離させて、試験槽の上部に静置した。この時の有機光触媒の有効面積は約12.5 cm²であり、試験槽には35mlのメチレンブルー水溶液が満たされた。円筒状試験セルの上部はカットオフフィルター(L-42、HOYA製、5×5cm²)で閉じた。

(5)有機光触媒反応は、ハロゲンランプ(日本ピーアイ社製)を光源として、約60 mW cm⁻²の強度の可視光(波長:400~750nm)を3時間照射して行った。この時、試験セルの上部から光照射を施した。反応開始後から180分経過した時点で、メチレンブルー

一水溶液の可視吸収スペクトルを測定し、その分解量を定量した。尚、可視吸収スペクトルの測定には、島津製作所製 MultiSpec-1500を用い、分光光度計用測定セルは樹脂製で光路長10mmのもので、波長域600~700nmの光の透過率が80%以上のものを用いた。

(6) 上記(5)の結果、メチレンブルーの分解の進行により、吸光度の減少が観察された。180分後におけるメチレンブルー水溶液の濃度は約 $0.5 \mu\text{mol/l}$ 減少し、初期濃度の約5%分解が起こったことが確認された。結果を図3に示す。

[0096] 実施例2(可視光照射時における有機光触媒の活性評価)

(1) 有機光触媒材料として、n型半導体であるPV及びp型半導体である鉄フタロシアニン(以下「FePc」と表記する)を用いた。本発明においては、それぞれ昇華精製したものを用いた。

(2) 有機光触媒素子として用いる二重層フィルムの作製は、真空蒸着法により行った。まず、ガラス基板上にPVを130nmの厚さで、次いで、PV上にFePcを70nmの厚さで積層した。

(3) 実験装置の構成・方法は、実施例1の(3)~(5)と同様とした。

(4) 実験の結果、メチレンブルーの分解の進行により、吸光度の減少が観察された。180分後におけるメチレンブルー水溶液の濃度は約 $1.2 \mu\text{mol/l}$ 減少し、初期濃度の約12%分解が起こったことが確認された。

[0097] 一方で、有機光触媒を用いないこと以外は実施例1と同じ条件で実験したところ、光照射下でもメチレンブルーの分解が確認されなかった。

[0098] 実施例1及び2の結果から、広範な可視光を吸収する有機光触媒を用いて、メチレンブルーの分解反応が起こることがわかった。結果を図3に示す。

[0099] 比較例1(可視光照射時における酸化チタン光触媒の活性評価)

(1) 酸化チタン光触媒を用いて、実施例1及び2に準じた方法でメチレンブルーの分解試験を行った。

(2) 酸化チタン光触媒として、光触媒標準サンプル(50SQC、光触媒研究所社製)を用いた。これは酸化チタン光触媒がガラス板に被覆されたもので、酸化チタンの厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 、ガラス板のサイズが $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times (\text{厚さ}) 1.8 \text{ mm}$ であるものを使用した

。

(3)酸化チタンはその表面にメチレンブルーを吸着する性質を有するため、その表面をメチレンブルーで飽和吸着させた。用いた試薬及び水は実施例1及び2と同様である。pH10に調製した $20\ \mu\text{mol/l}$ のメチレンブルー水溶液を用いて、図2に示すような試験セル中で酸化チタン表面への吸着を行った。12時間吸着後、液を取り出して、吸光度を測定したところ、メチレンブルー水溶液の濃度が低下していたので、さらに12時間、 $20\ \mu\text{mol/l}$ のメチレンブルー水溶液を用いて吸着を実行した。この時のメチレンブルー水溶液の濃度が $10\ \mu\text{mol/l}$ 以上であったので、この表面にメチレンブルーを飽和吸着した酸化チタンを光触媒反応に用いた。

(4)図2に示すような試験セルを用いて、光触媒反応を行った。試験槽としては、丸本ストルアス社製マルチフォーム(内径40mm、高さ30mm (code: EFOPY, No:40300046))を用いた。試験セルはpH10に調整されたフレッシュなメチレンブルー水溶液($10\ \mu\text{mol/l}$, 35ml)で満たした。

(5)光触媒反応は、ハロゲンランプ(日本ピーアイ社製)を光源として、約 $60\ \text{mWcm}^{-2}$ の強度の(波長:400~750nm)を3時間照射して行った。この時、試験セルの下部から光照射を施した。反応開始後から20分、40分、60分、80分、100分、120分、140分、160分、180分それぞれ経過した時点で、メチレンブルー水溶液の可視吸収スペクトルを測定し、その分解量を定量した。尚、可視吸収スペクトル測定装置と測定用セルは実施例1及び2と同様である。

(6)上記(5)の結果、メチレンブルーの分解の進行は認められなかった。

[0100] また、酸化チタン光触媒を用いないこと以外は実施例1と同じ条件で実験したところ、可視光照射下でもメチレンブルーの分解が確認されなかった。

[0101] 実施例1及び2と比較例1の結果から、有機二重層フィルムが広範な可視光応答性を有する光触媒であることがわかり、可視光を有効に利用できる点で、従来の酸化チタンよりも優れた光触媒であることが確認された。結果を図3に示す。

[0102] 実施例3(可視光照射時における有機光触媒の活性評価)

(1)有機光触媒材料として、n型半導体である3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシル-ビスベンズイミダゾール(PV)及びp型半導体である無金属フタロシアニン(H_2Pc)を

用いた。本発明においては、それぞれ昇華精製したものを用いた。

(2)有機光触媒素子として用いる二重層フィルムの作製は、真空蒸着法により行った。まず、ガラス基板上にPVを200nmの厚さで、次いで、PV上にH₂Pcを120nmの厚さで積層した。

(3)実験装置の構成・方法は以下の通りに行った。まず、ガラスセル(1 cm x 1 cm x 5 cm)の内部に所定濃度のメチレンブルー水溶液を満たした。

(4)メチレンブルー三水和物はJIS K 8897に規定された特級試薬を、精製水は第14日本薬局方基準に適合したものを用いた。フレッシュなメチレンブルー水溶液(10 μmol/l)を作製し、水酸化ナトリウム用いてpH10に調整した。上記(2)で作製した光触媒担持基板をセルの側面に触媒面が内側となるように静置した。この時の有機光触媒の面積は約5 cm²であり、試験槽には5mlのメチレンブルー水溶液が満たされた。上部は開口状態であり大気と触れている。セル底部にはマグネティックスターラで攪拌されている。

(5)有機光触媒反応は、ハロゲンランプ(日本ピーアイ社製、100 mWcm⁻²)を光源として可視光(波長:400~750nm)3時間照射して行った。この時、試験セルの側部から光照射を施した。照射面積は1cm²である。反応中、直角方向から1 μWcm⁻²の白色光を照射して、その透過量からメチレンブルー水溶液の可視吸収スペクトルを測定し、その分解量を定量した。尚、可視吸収スペクトルの測定には、大塚電子製 MPCD-7000を用いた。

(6)上記(5)の結果、メチレンブルーの分解の進行により、吸光度の大幅な減少が観察された。結果を図4に示す。

[0103] 実施例4(可視光照射時における有機光触媒の活性評価)

(1)有機光触媒材料として、n型半導体であるPV及びp型半導体であるFePcを用いた。本発明においては、それぞれ昇華精製したものを用いた。

(2)有機光触媒素子として用いる二重層フィルムの作製は、真空蒸着法により行った。まず、ガラス基板上にPVを200nmの厚さで、次いで、PV上にFePcを50nmの厚さで積層した。FePcに関しては溶液よりキャストする方法も採った。

(3)実験装置の構成・方法は、実施例3の(3)~(5)と同様とした。

(4)実験の結果、メチレンブルーの分解の進行により、吸光度の大幅な減少が観察された。結果を図4に示す。

[0104] 比較例2(触媒なし可視光照射時におけるブランク試験)

有機光触媒を用いないこと以外は、実施例3と同様にして可視光を照射した。実験の結果、光照射によりメチレンブルーの吸光度が徐々に減少することが分かった。結果を図4に示す。これは、光照射により、メチレンブルーが溶存酸素等と反応して分解したと考えられる。

[0105] 比較例3(触媒なし光照射なしにおけるブランク試験)

有機光触媒を用いないこと及び光照射しないこと(暗室にて試験したこと)以外は、実施例3と同様とした。実験の結果、メチレンブルーの吸光度は全く変化せず分解は起きなかった。結果を図4に示す。

[0106] 比較例4(可視光照射時におけるPVの活性評価)

- (1)有機光触媒材料として、昇華精製したPVのみを用いた。
- (2)有機光触媒素子として、真空蒸着法により、ガラス基板上にPVを200nmの厚さで蒸着した。
- (3)実験装置の構成・方法は、実施例3の(3)～(5)と同様とした。
- (4)実験の結果、メチレンブルーの分解は進行するが、吸光度の減少は比較例2のブランク試験と同等であり、PVのみではほとんど光触媒反応が進行していないことが分かった。結果を図4に示す。

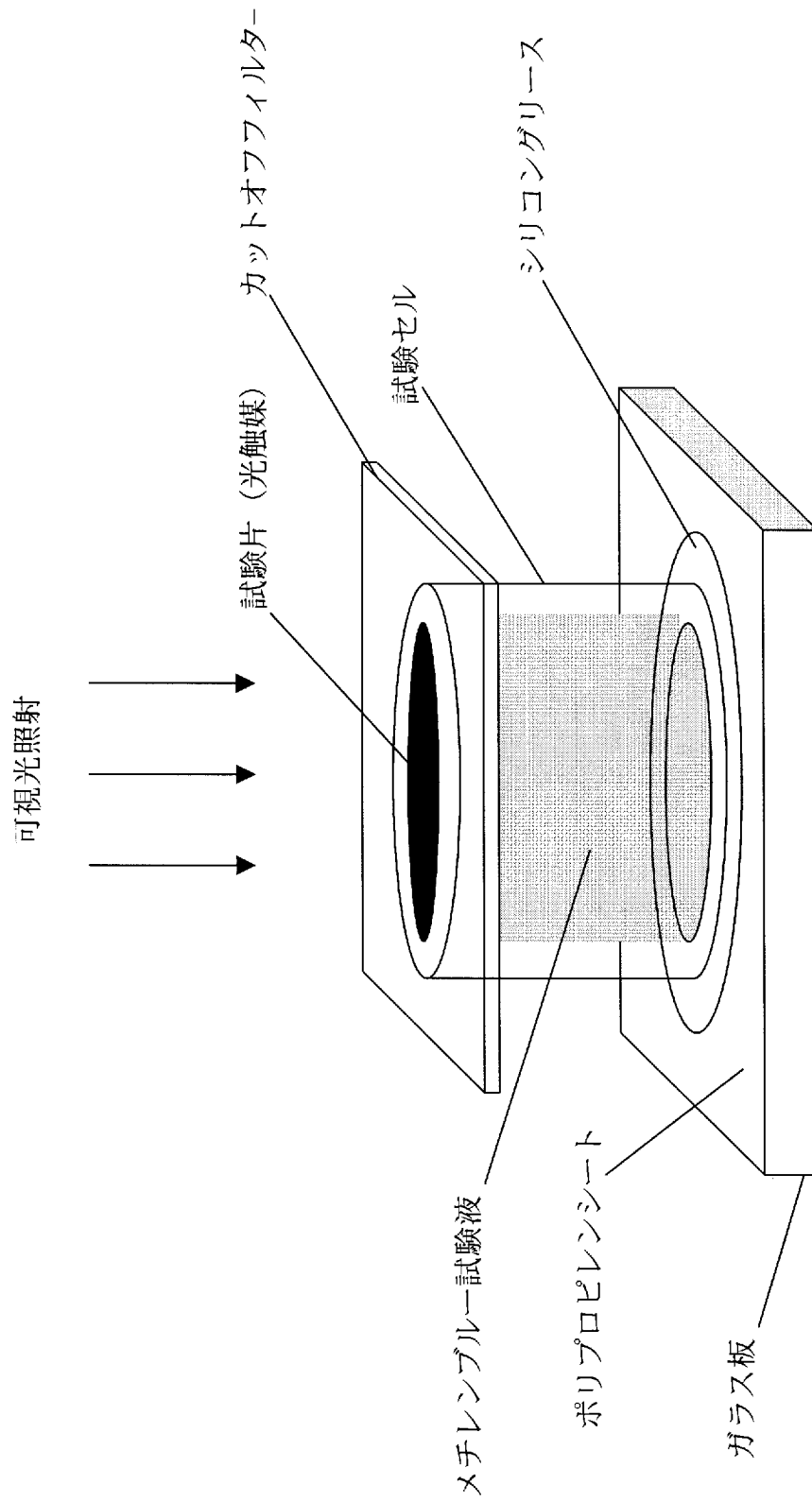
請求の範囲

- [1] p型有機半導体とn型有機半導体とを含む有機光触媒であつて、光照射下で有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を分解するために使用する有機光触媒。
- [2] p型有機半導体層及びn型有機半導体層が積層した二層構造を有する請求項1に記載の有機光触媒。
- [3] p型有機半導体層の厚さが20～500 nm程度であり、n型有機半導体層の厚さが50～800 nm程度である請求項1に記載の有機光触媒。
- [4] p型有機半導体層とn型有機半導体層の間に、p型有機半導体とn型有機半導体との共蒸着層を含む三層構造を有する請求項1に記載の有機光触媒。
- [5] 基体上に、p型有機半導体層及びn型有機半導体層が積層した二層構造を有する請求項1に記載の有機光触媒。
- [6] 基体上に、p型有機半導体層とn型有機半導体層の間にp型有機半導体とn型有機半導体との共蒸着層を含む三層構造を有する請求項1に記載の有機光触媒。
- [7] p型有機半導体の材料が大環状の配位子化合物又はその金属錯体である請求項1に記載の有機光触媒。
- [8] p型有機半導体の材料が、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、及びポルフィリン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載の有機光触媒。
- [9] p型有機半導体の材料が、フタロシアニン誘導体である請求項8に記載の有機光触媒。
- [10] n型有機半導体の材料が多環式芳香族化合物である請求項1に記載の有機光触媒。
- [11] n型有機半導体の材料が、フラレン類、カーボンナノチューブ類、電子供与体をドープした導電性高分子、ペリレン誘導体、及びナフタレン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載の有機光触媒。
- [12] n型有機半導体の材料が、フラレン類及びペリレン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項11に記載の有機光触媒。
- [13] 請求項5に記載の有機光触媒を製造する方法であつて、基体上にn型有機半導体

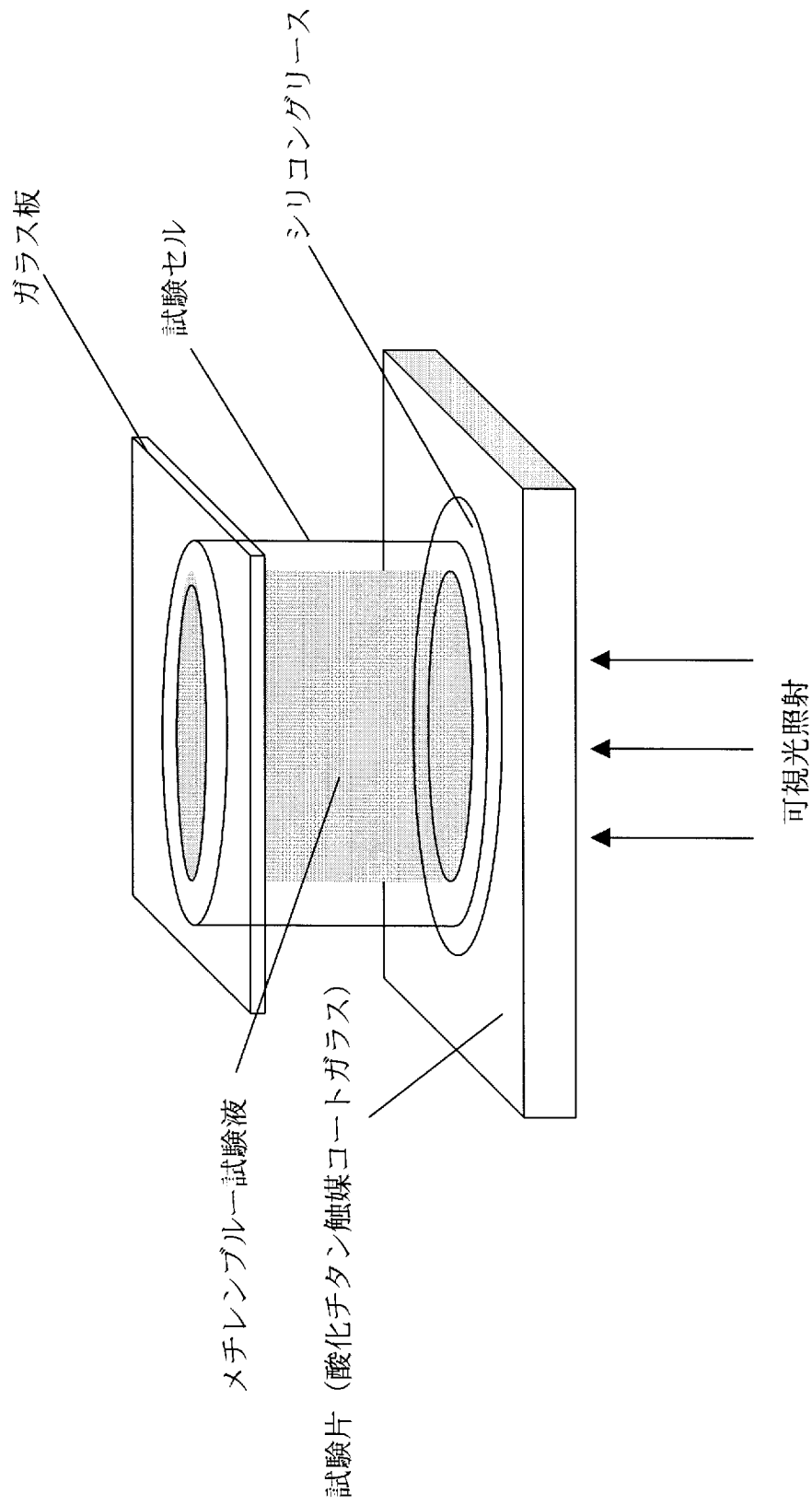
層とp型有機半導体層とを積層して二層構造とすることを特徴とする製造方法。

- [14] 請求項6に記載の有機光触媒を製造する方法であって、基体上にn型(又はp型)有機半導体層を形成し、その上にn型有機半導体とp型有機半導体を共蒸着して共蒸着層を形成し、その上にp型(又はn型)有機半導体層を形成して三層構造とすることを特徴とする製造方法。
- [15] 気相又は水相中の有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を分解する方法であって、光照射下で請求項1に記載の有機光触媒を有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物と接触させて分解する方法。
- [16] 請求項1に記載の有機光触媒及び塗料を含む塗料組成物。
- [17] 請求項1に記載の有機光触媒を、有機物或いは窒素、硫黄又はリンを含む無機物を含む被処理水に分散させて、これに光を照射して水を処理する方法。
- [18] さらに、処理後に該有機光触媒をろ過して回収し、再度水処理に供する請求項17に記載の水処理方法。

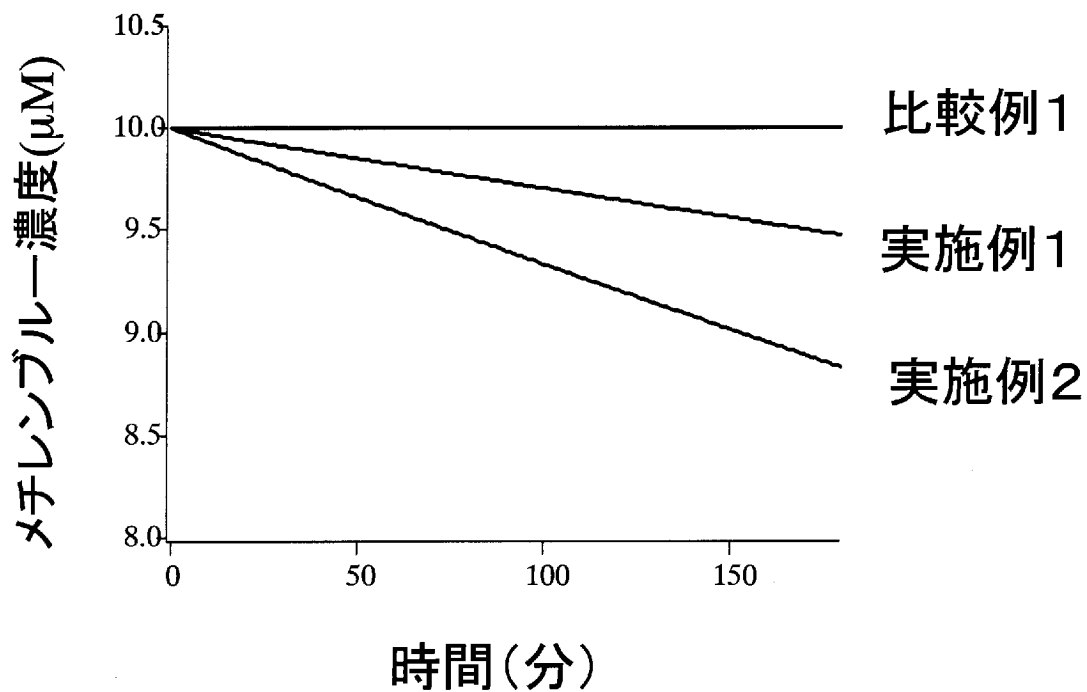
[図1]



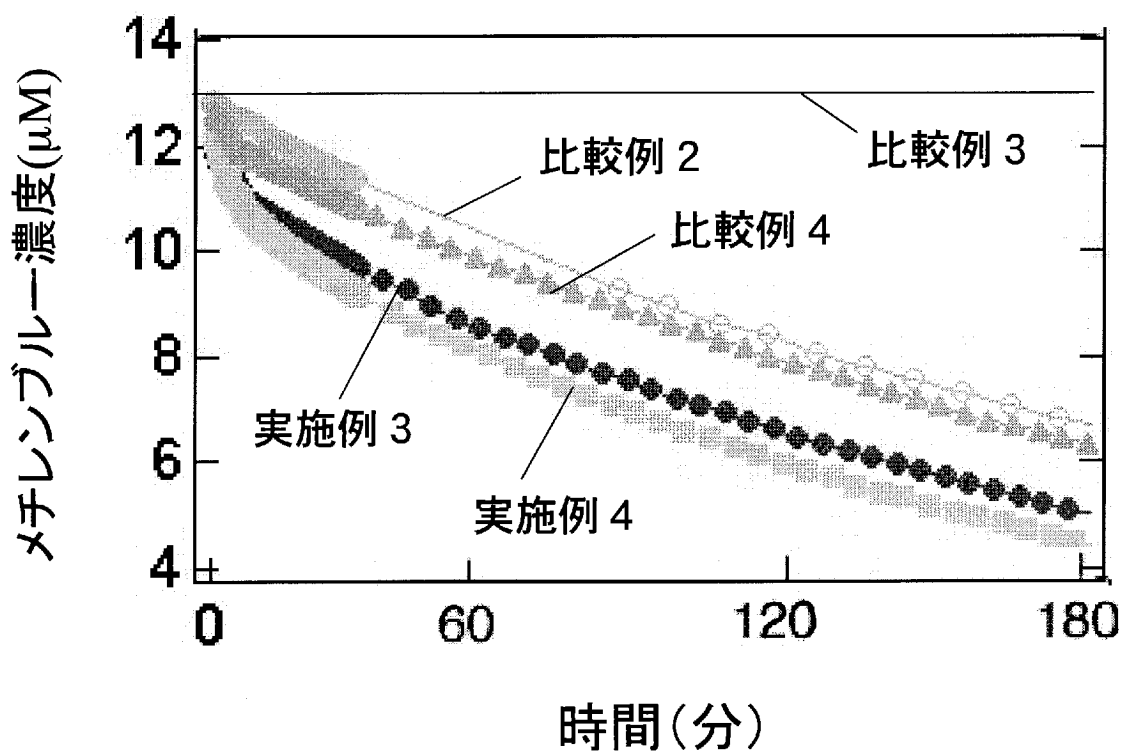
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308748

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J35/02 (2006.01), B01D53/86 (2006.01), B01J31/02 (2006.01), B01J31/22 (2006.01), C02F1/30 (2006.01), C02F1/44 (2006.01), C02F1/72 (2006.01) | | |
|--|--|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J21/00-37/36, C02F1/30, C02F1/44, C02F1/72 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2006 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDream2) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | Toshiyuki ABE, 'Perylene Yudotai/Mukinzoku Phthalocyanine Yuki Nijuso no Sisshikikei Hikari Anode Tokusei', CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, Vol.85th, No.1, 11 March, 2005 (11.03.05), page 415 | 1-18 |
| X | Toshiyuki ABE, 'Kohan'na Kashiko ni Oto suru Yuki Hikari Shokubai', Electro-Organic Chemistry Toronkai Koen Yoshishu, 28th, 2004, pages 98 to 99 | 1-18 |
| X | Toshiyuki ABE, 'Perylene Yudotai/Phthalocyanine Yuki Nijuso de Kosei sareru Shinkina Shisshikikei Hikari Anode', Kagakukeigaku Kyokai Rengo Tohoku Chiho Taikai Program Oyobi Koen Yokoshu, 2004, page 128 | 1-18 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 22 May, 2006 (22.05.06) | | Date of mailing of the international search report 30 May, 2006 (30.05.06) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/308748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | Toshiyuki ABE, 'Perylene Yudotai/Phthalocyanine Nijuso de Kosei sareru Yuki Hikari Shokubai', Polymer Preprints, Japan, Vol.53, No.2, Disk 1, 2004, p.2Pf106 | 1-18 |

| | | | | | | | | | |
|---|--|--|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J35/02(2006.01), B01D53/86(2006.01), B01J31/02(2006.01), B01J31/22(2006.01), C02F1/30(2006.01), C02F1/44(2006.01), C02F1/72(2006.01) | | | | | | | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J21/00-37/36, C02F1/30, C02F1/44, C02F1/72 | | | | | | | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table> | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2006年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2006年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2006年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2006年 | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2006年 | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2006年 | | | | | | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JDream2) | | | | | | | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | | | | | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | | | | | | | |
| X | 阿部敏之 「ペリレン誘導体/無金属フタロシアニン有機二重層の湿式系光アノード特性」, 日本化学会講演予稿集, vol.85th, No.1, 2005.03.11, p.415 | 1-18 | | | | | | | |
| X | 阿部敏之 「広範な可視光に応答する有機光触媒」, エレクトロオーガニックケミストリー討論会講演要旨集, 28th, 2004, p.98-99 (続葉あり) | 1-18 | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | | | | | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | | | | | |
| 国際調査を完了した日 22.05.2006 | 国際調査報告の発送日 30.05.2006 | | | | | | | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | 4G 9342 | | | | | | | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | 阿部敏之, 「ペリレン誘導体/フタロシアニン有機二重層で構成される新規な湿式系光アノード」, 化学系学協会連合東北地方大会プログラム及び講演予稿集, 2004, p.128 | 1-18 |
| X | 阿部敏之, 「ペリレン誘導体/フタロシアニン二重層で構成される有機光触媒」, 高分子学会予稿集, vol.53, No.2, Disk 1, 2004, p. 2Pf106 | 1-18 |